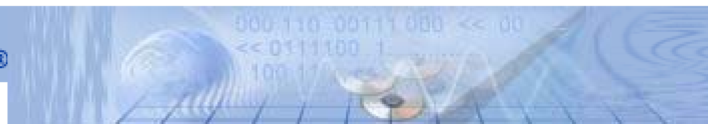
VISIT…

LANZAROTE Caliente.com





ХИМИЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ

ХИМИЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ, наука о методах определения химического состава веществ.

Химический анализ буквально пронизывает всю нашу жизнь. Его методами проводят скрупулезную проверку лекарственных препарат с его помощью определяют кислотность почв и содержание в них питательных веществ, что позволяет подобрать оптимальные услови также оценивают содержание белка и влаги в разных сортах зерна. Химическому анализу подвергаются и товары широкого потреблен контролируют содержание фтора, в маслах – содержание ненасыщенных соединений. В природоохранной деятельности методы анали применяют для контроля качества питьевой воды, для определения содержания вредных веществ в отходах и т.д. В судебной практике обнаруживают следы пороха на руках подозреваемого, анализируют состав красок, которыми написана картина, чтобы отличить подд Методы анализа различаются по степени сложности. Так, в медицине используются экспресс-тесты на беременность и сложные метод содержание сахара или холестерина, контроля уровня нейромедиаторов при исследовании мозга in vivo и пр.

Из приведенных примеров видно, что все вопросы, которые решает аналитическая химия, можно свести к следующим: что представля вещество, из каких компонентов оно состоит, каковы их количество и распределение? Чтобы ответить на эти вопросы, проводят самые химические реакции, применяют широкий спектр химических, физических, физико-химических, биологических методов, разрабатыва и совершенствуют уже существующие. Число методов аналитической химии чрезвычайно велико и постоянно растет.

Аналитическая химия тесно связана с другими дисциплинами: химический анализ внедряется в различные области науки, химик-анал достижениями других разделов химии, а также математики, физики, биологии и многих областей техники.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Стадии анализа. Решение аналитических задач включает несколько стадий.

Постановка задачи. Эта несущественная на первый взгляд стадия на самом деле очень важна. Предположим, нужно определить колич что именно подразумевается под словом «ртуть»? Это может быть вся ртуть, независимо от конкретной химической формы, или все ор ртути (например, диметилртуть), или все ее неорганические соединения, или вся ртуть в определенной степени окисления, или иденти ртутьсодержащих соединений и определение их количества. Аналогичным образом обстоит дело и с «водоемом». Следует ли ограничи растворенной ртутью или рассмотреть взвешенные в воде твердые частички, ил на дне водоема, обитающих в воде животных и растен продолжительность анализа: достаточно ли единичное определение, или потребуется рассчитать среднюю величину из результатов не сделанных в течение одного дня, а может быть, и целого года. Ответы на эти вопросы определят характер всего анализа.

Выбор метода. Метод анализа выбирают исходя из поставленной задачи, размеров объекта и образца, содержания определяемых веще требуемой точности результатов и имеющегося оборудования; учитывают также возможную продолжительность и стоимость анализа. два случая определения свинца. В первом – по результатам анализа устанавливают стоимость переработки руды, которая зависит от со Имеется большой образец, концентрация свинца в нем высокая, ответ необходим точный. Во втором случае нужно определить, загрязн из которого изготовлена старинная монета. Содержание свинца низкое, требуется лишь приблизительная его оценка, в ходе анализа са пострадать. Понятно, что эти случаи требуют разного подхода. Для анализа образца руды можно применить такие методы, как гравим Для монеты потребуется другой, щадящий (неразрушающий) метод, например флуоресценция в рентгеновских лучах.

Отбор образца. Для разных аналитических методов требуются, конечно, и разные по величине образцы – в количестве от нанограммо нескольких граммов. Вряд ли возможно целиком проанализировать объект, который весит намного больше, чем требует выбранная дл этих случаях отбирают образец, или пробу, вещества. Эта проба должна быть репрезентативной, т.е. адекватной всему объекту или той представляет наибольший интерес. В приведенном выше примере со ртутью в водоеме постановка задачи определяет и способ отбора

Подготовка образца к анализу. Если количественные измерения проводят в растворе, образец растворяют в подходящем растворителе образца подбирают так, чтобы она находилась в пределах применимости метода. Иногда приходится выделять определяемое вещество многие методы анализа неспецифичны и даже неселективны. Специфичным называют метод, при помощи которого определяется толь а селективным – предпочтительный для данного вещества метод, пользуясь которым можно определять и другие вещества. Специфичн селективных – значительно больше. Например, высоко-селективны масс-спектрометрия и иммунологический анализ.

Измерения. Чтобы определить количество анализируемого вещества или его состав, измеряют какую-либо его физическую величину: израсходованного или образовавшегося в результате химической реакции; скорость реакции; интенсивность поглощения, испускания возникающий в ходе окислительно-восстановительных процессов; количество выделившегося или поглощенного тепла и т.д. Зная свя измерений и теми величинами, которые интересуют исследователя, а также сравнив эти результаты с соответствующими стандартами, количество определяемого вещества или его состав.

Интерпретация результатов. Когда результаты уже получены, может возникнуть ряд вопросов: решена ли поставленная задача? как исследования? Не исключено, что для получения более точных результатов нужно усовершенствовать методику анализа.

Рабочие кривые. Рабочая кривая – это графическая зависимость, связывающая концентрацию определяемого вещества с тем парамет в ходе анализа (оптической плотностью, интенсивностью флуоресценции, электродным потенциалом, скоростью реакции и т.д.). Масш линейный или логарифмический – выбирается в зависимости от конкретного эксперимента. Логарифмические оси используют, в частн концентрации в широких пределах. Если нужны более точные результаты, предпочтительны линейные оси и узкие интервалы концент рабочей кривой сначала готовят стандартные образцы известной концентрации. Затем для каждого из них измеряют тот или иной пара

значение в виде точки против соответствующей концентрации. По точкам проводят плавную кривую, на которую точки ложатся наилу этого используют какую-либо подходящую математическую функцию или эмпирическую зависимость. Затем измеряют тот же параме образца и по рабочей кривой определяют его концентрацию (рис. 1). У каждого метода есть свои рабочий диапазон, чувствительность, обнаружения.

Рабочий диапазон – это диапазон концентраций, в пределах которого применима данная методика. Линейный участок кривой отвечает которой результаты наиболее надежны. При близких к предельным высоких и низких концентрациях рабочие кривые обычно становят обусловлено ограниченными возможностями используемых методов анализа и оборудования. Если концентрация определяемого веще нелинейную область высоких значений, то образец следует разбавить и анализ повторить.

Чувствительность метода характеризуется величиной изменения измеряемого параметра при данном изменении концентрации. Она ра коэффициенту (тангенсу угла наклона) рабочей кривой. Как правило, чем выше чувствительность, тем надежнее результаты и тем ниж

Результат измерения часто включает составляющую, не связанную с определяемым веществом, – ее называют фоном. Наличие фона м особенностями оборудования или влиянием матрицы, в которую включен образец (*см. ниже*). Чтобы оценить величину фона, проводя этого готовят контрольный образец, в котором нет определяемого вещества, а есть только все посторонние примеси, имеющиеся в мат добавляемые в процессе анализа. Контрольный образец подвергают той же аналитической процедуре, что и определяемое вещество. З параметра для этого контрольного образца считают равным фону.

Порог обнаружения – это наименьшая концентрация определяемого вещества, при которой сигнал заметно отличается от фона. Величи зависит от чувствительности и точности метода: чем они выше, тем ниже минимальные определяемые концентрации. Химики-аналити разрабатывают способы измерения все более низких концентраций. Сегодня для многих методов анализа порог обнаружения составля некоторые недавно разработанные методы позволяют измерять пикомолярные концентрации (ниже 10^{-12} М), обнаруживать вещества количествах менее 10^{-18} молей (приблизительно несколько сотен тысяч молекул) и даже наблюдать отдельные атомы (*см. также* ЭЛ МИКРОСКОП). Одна из задач, которые постоянно приходится решать в аналитической химии, – совершенствование методов, позволя более мелкими образцами. Те методы, для которых когда-то требовались миллилитровые количества, теперь обходятся микролитрами десятками пиколитров.

Матрица. Термин «матрица» относится к окружению определяемого вещества. Это все вещества, присутствующие в образце, в т.ч. и от данного. Так, хлор определяют в плазме крови, консервированной моркови, питьевой или морской воде. Эти образцы различаются физическим свойствам, а следовательно, их матрицы тоже различны. Простейшая матрица – питьевая вода: она содержит относительн концентрация которых к тому же невелика. Консервированная морковь – сложная матрица, главным образом потому, что в ней содерж органические соединения.

Стандарты и определяемые при анализе вещества по возможности должны находиться в одинаковых или сравнимых матрицах, однако калиброванные матрицы удается очень редко. Чтобы решить эту проблему, используют синтетические матрицы, метод внутреннего ст

Если матрица данного образца обладает относительно постоянными физическими и химическими свойствами, не зависящими от того, образец, то ее можно достаточно полно охарактеризовать и воспроизвести. Одна из таких матриц – морская вода. Концентрации ее осн Mg, Cl...) хорошо известны. Можно получить искусственную морскую воду и использовать ее для приготовления стандартных раствор концентрация которых невелика (например, Al, Au, Ni, Zn). Состав биологических жидкостей, таких, как плазма крови или моча, такж создавать искусственные матрицы для проведения определенных анализов.

Другой метод состоит в том, что для стандартов и исследуемого вещества создают матрицы примерно одинакового состава. Для этого добавляют большое количество какого-либо «инертного» вещества (для получения растворов одинаковой ионной силы к образцу и ста 1 M $NaClO_4$), так что небольшие различия в других компонентах матрицы становятся несущественными. Влияние матрицы при этом н оно усиливается, но теперь это влияние в исследуемом образце и стандарте практически одинаково.

Удобный способ компенсации влияния матрицы, а также решения проблем, связанных с потерями вещества в ходе сложного анализа, внутреннего стандарта. Метод состоит в следующем. Перед тем как определять вещество A, к содержащему его образцу добавляют из вещества B. Количества A и B определяют по одной и той же методике. Установив соотношение между найденным и известным колич корректируют полученное при анализе количество A. Внутренний стандарт должен отсутствовать в исходном образце и представлять определяемого вещества. Например, для определения натрия в плазме крови методом пламенной эмиссионной спектроскопии в качест часто используют литий, поскольку он химически аналогичен натрию и в крови обычно отсутствует.

В методе добавленных стандартов для приготовления стандартов сравнения используют сам исследуемый образец. Предположим, что содержание натрия в плазме крови. Исходный образец делят на несколько частей, например на три. К одной из них ничего не добавля добавляют известные количества определяемого вещества (в данном случае Na), так что его концентрация становится на 100 и 200 ммо исходном образце. Далее по одной и той же методике определяют Na во всех частях образца и строят график зависимости измеряемой концентрации. Из графика определяют концентрацию натрия в исходном образце.

Равновесные и кинетические измерения. На рис. 2 графически представлен ход химической реакции

Определяемое вещество + Реагенты $\rightleftarrows$ Продукты

Вначале концентрация линейно меняется во времени, затем изменение становится все более медленным, и, наконец, концентрация вых система достигает равновесия.

Хотя считается, что многие химические реакции идут «до конца» (до полного исчерпания исходных веществ), на самом деле ни одна и только в одном направлении. Химическая реакция идет до тех пор, пока концентрация всех участвующих в ней веществ не перестает м

система не достигнет равновесия. В этом состоянии концентрация некоторых веществ может быть очень мала, но все же она не равна н прекращается, просто скорость прямой реакции (Реагенты → Продукты) становится равной скорости обратной (Продукты → Реагенты быстрое взаимное превращение реагентов и продуктов реакции, так что никакого суммарного изменения концентраций нет. *См.* ХИМИ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.

Аналитические определения можно проводить в химических системах, находящихся как в равновесном, так и в неравновесном состоян концентрации веществ не меняются, поэтому продолжительность анализа несущественна и не влияет на выбор методики. Равновесные связаны друг с другом через константу равновесия. Для химической реакции aA + bB ⇄ cC + dD эта константа равна

$$K_p = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

где в квадратных скобках указаны молярные концентрации соответствующих веществ, а показатели степени равны стехиометрическим уравнения химической реакции. Константы равновесия реакций, используемых в аналитической химии, изменяются от 1 до 10^{100} и бо анализа основаны на определении состояния равновесия. В качестве примера можно привести рассматриваемые ниже классические ме титрование.

При анализе неравновесных систем определяют изменение концентрации реагирующих веществ во времени, т.е. скорость реакции. Он

$$\text{Скорость реакции} = d[\text{Продукт}] / dt = k[A]^x [B]^y [C]^z \ldots$$

где k – константа скорости, [A], [B], [C] – молярные концентрации веществ A, B, C, сумма x, y, z – порядок реакции. Какие именно хим фигурируют в уравнении скорости такой реакции и с какими степенями входят их концентрации, зависит от механизма химической ре неравновесных определениях нужно успеть провести измерения за достаточно малое (по сравнению с продолжительностью самой реак концентрации реагентов не изменились. Определения, основанные на измерении скорости реакции, могут быть выполнены в очень кор реакции (иногда несколько секунд), поскольку не нужно ждать, когда система достигнет равновесия. Если определяемое вещество – ка следует проводить до достижения равновесия, поскольку катализатор изменяет только скорость реакции, но не положение равновесия. кинетических измерений в аналитической химии не ограничивается методами анализа, основанными на измерении скорости реакции. аналитических методов, например флуоресцентного анализа, амперометрии, хроматографии, лежат кинетические процессы, хотя анали находящиеся в состоянии равновесия. Ниже описаны некоторые распространенные методы анализа.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА, ОСНОВАННЫЕ НА ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛОЖЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ

В аналитической химии есть несколько методов, основанных на определении положения химического равновесия. К ним относятся, в гравиметрия и титриметрия, а также сравнительно новый иммунологический анализ.

Гравиметрия (весовой метод). В гравиметрии определяемое вещество переводят в химически чистое состояние или превращают в ве соединение с точно известным постоянным составом, которое можно легко выделить и взвесить. Количество анализируемого веществ массы весовой формы и уравнения реакции, связывающей это вещество с весовой формой. Химические стандарты не требуются. Весо очень точны, их часто используют в сомнительных случаях в качестве контроля. Точность анализа ограничивается точностью определе образования и выделения чистого вещества. Гравиметрия – продолжительная процедура, поскольку и перевод определяемого веществ выделение ее из смеси требуют времени. Кроме того, необходимо убедиться в том, что весовая форма – это вещество точно известного содержащее примесей.

Большинство весовых определений основано на образовании и выделении из раствора (как правило, водного) твердых нерастворимых в том, чтобы осадить по возможности максимальное количество определяемого вещества (по крайней мере, 99,99%), поэтому осадок (обладать как можно меньшей растворимостью. Растворимость соли определяется величиной константы равновесия реакции растворен ионы. Количественное осаждение обычно осуществляют, добавляя к раствору с определяемым веществом стехиометрический избыток Растворимость соли в присутствии избытка одного из ионов, входящих в ее состав, снижается. Для уменьшения влияния других равно приводящих к увеличению растворимости соли, необходимо контролировать состав раствора.

Для разных анализируемых веществ применяют разные осаждающие реагенты. Некоторые из них приведены в табл. 1.

Таблица 1. НЕКОТОРЫЕ ОСАЖДАЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ, ИСПОЛЬЗУЮЩИЕСЯ В ГРАВИМЕТРИИ

Анализируемое вещество	Реагент
Ag^+	Cl^- (из KCl или NaCl)
Al^{3+}	8-гидроксихинолин
Ca^{2+}	$C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-}
	Диметилглиоксим

Ni^{2+}	
Галогениды	Ag^{+} (из $AgNO_3$)
SO_4^{2-}	Ba^{2+} (из $BaCl_2$)

Одно из основных преимуществ весовых определений заключается в том, что не нужно калибровать приборы или готовить стандартнь получают, взвесив осадок и зная состав участвующих в реакции соединений. Пусть, например, мы хотим определить содержание марг нужно перевести марганец в Mn_3O_4, отделить последний и взвесить. Предположим, что из 1,52 г образца образуется 0,126 г Mn_3O_4 (т.е моль Mn_3O_4 содержит 228,8 г). В 1 моль Mn_3O_4 содержится 3 моль Mn, а в 0,00055 моль – соответственно 0,00165 моль Mn, или 0,090 54,94 г). Следовательно, содержание Mn в образце (0,0907/1,52)·100% = 5,97%.

Как мы уже говорили, гравиметрия довольно медленная процедура; образование осадка, его отделение фильтрованием, высушивание - времени. Кроме того, весовые определения обычно не отличаются высокой селективностью, поэтому дополнительное время уходит на (например, pH), переосаждение и т.п. Чем сложнее по составу образец, тем более вероятны ошибки: завышение весового содержания а связанное с соосаждением примесей, или занижение, обусловленное потерей вещества на стадии его выделения. Вследствие ограничен чувствительности гравиметрию нет смысла применять, когда в наличии имеются лишь микро- или следовые количества определяемого

Титриметрия (объемный метод). В титриметрии концентрацию определяют, измеряя объем стандартного или титрованного реагента израсходованного в химической реакции с определяемым веществом в растворе (или газовой фазе). Измерение проводят с помощью п Это простой, относительно быстрый, универсальный и точный метод.

При титровании титрант добавляют порциями или непрерывно с небольшой постоянной скоростью и измеряют его объем до тех пор, п точка эквивалентности, отвечающая объему титранта, при котором в реакцию вступает все определяемое вещество. Точку эквивалентн непрерывно следя за изменением тех или иных свойств титруемого раствора (цвета, оптической плотности, электрохимических свойст специальных приборов или визуально.

Чтобы данную химическую реакцию можно было использовать в титровании, участвующие в ней вещества должны находиться в строг количественных (стехиометрических) соотношениях. Реакция должна протекать быстро и практически до конца, а точка эквивалентно Чаще всего используют реакции нейтрализации (кислотно-основные), комплексообразования и окислительно-восстановительные. Реак распространены наиболее широко; именно их мы и рассмотрим для пояснения ключевых моментов всех реакций титрования.

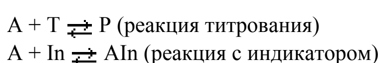
Кривые титрования. Кривая титрования – это график зависимости pH, оптической плотности или каких-либо других характеристик ти ординат) от объема добавленного титранта (ось абсцисс). Масштаб оси абсцисс всегда линейный, а оси ординат может быть линейным Линейный масштаб удобен для тех методов контроля за титрованием (спектрофотометрия, амперометрия), в которых контролируемый концентрацией линейно, а логарифмический – в случае логарифмического изменения (например, при потенциометрии с ионоселективн Логарифмический масштаб часто используют при визуальном определении конечной точки титрования, поскольку именно в этом мас проявляется резкое изменение свойств раствора вблизи точки эквивалентности.

Зависимость кривых титрования от концентрации и константы равновесия. Для точного определения конечной точки титрования н кривой титрования вблизи точки эквивалентности наблюдался перегиб (скачок). Это требование устанавливает пределы как для миним концентрации, так и для минимальной константы равновесия, приемлемой для реакции титрования. На рис. 3 представлены кривые ти кислоты сильным основанием и слабой кислоты сильным основанием. Видно, что при уменьшении концентрации скачок становится м Нижний предел концентрации зависит от конкретной реакции и метода определения конечной точки титрования, но проводить титров ниже 10^{-4} М уже затруднительно. Рисунок 4 иллюстрирует влияние константы равновесия реакции титрования на кривую титрования. нейтрализации в водных растворах константа равновесия в случае сильной кислоты и сильного основания составляет 10^{14}, а для слабо основания – $10^{14}K_a$, где K_a – константа диссоциации кислоты. По мере уменьшения константы равновесия уменьшается и величина ска определение конечной точки титрования было надежным, константа равновесия не должна быть меньше 10^6. При инструментальном к расчете положения конечной точки титрования на основании полученных данных константа равновесия может составлять всего 10^2.

Смеси. Если в образце содержатся два определяемых вещества, взаимодействующие с одним и тем же титрантом, их можно определит титрования при условии, что реакция каждого из этих веществ с титрантом имеет достаточно высокую константу равновесия и что эти различаются (как правило, не менее чем на два порядка). На рис. 5 приведены кривые титрования для смесей анализируемых веществ с

Первым титруется вещество, реакция которого с титрантом имеет бо́льшую константу равновесия. Объем от начала титрования до пер позволяет определить концентрацию этого анализируемого вещества, а объем между конечными точками титрования – концентрацию вещества. Если константы равновесия слишком близки, то локализовать первую конечную точку титрования будет сложно или вообще случае анализируемые вещества нельзя определить по отдельности, а суммарный объем титранта позволит рассчитать лишь сумму их

Цветные индикаторы. Цветной индикатор – вещество, которое меняет свою окраску при взаимодействии с одним из компонентов тит например, индикатор In взаимодействует с определяемым веществом A:


A + T ⇄ P (реакция титрования)
A + In ⇄ AIn (реакция с индикатором)

где A – определяемое вещество, T – титрант, P – продукт реакции, In – индикатор, AIn – продукт взаимодействия определяемого вещес можно использовать как индикатор в данной реакции титрования, если он и AIn по-разному окрашены. В качестве цветных индикатор

вещества, вступающие в реакции того же типа, что и реакция между определяемым веществом и титрантом. Индикаторами кислотно-с как правило, являются слабые кислоты, у которых кислая и основная формы имеют разную окраску. В реакциях комплексообразовани вещества, способные образовывать комплексы с определяемым ионом металла и имеющие разную окраску в зависимости от того, нахо свободном состоянии или входят в состав комплекса.

Очень часто при титровании меняется pH раствора (кислотно-основное титрование) или потенциал (окислительно-восстановительные основного титрования используют индикатор, который переходит из одной окрашенной формы в другую при pH, близком к pH точки 6 представлена кривая титрования смеси двух слабых кислот и указаны интервалы изменения окраски нескольких индикаторов. Для ф точки титрования следует взять бромкрезоловый зеленый, второй – тимолфталеин.

Инструментальное определение конечной точки титрования. Непрерывный контроль процесса титрования с помощью приборов поз его ходе как до, так и после точки эквивалентности. Эти данные можно представить в виде графика и определять конечную точку граф вычислений. Чаще всего используют спектрофотометрическое (измерение оптической плотности), амперометрическое и потенциомет электродного потенциала) титрование.

Кулонометрическое титрование. Кулонометрическое титрование обычно проводят при постоянном токе. Титрант образуется в резуль процессов на рабочем электроде в сосуде для титрования. Число молей анализируемого вещества равно произведению силы тока на вр образования титранта в количестве, достаточном для достижения конечной точки титрования с учетом стехиометрии. Химические ста титрантам, которые образуются в ходе электрохимических процессов, относятся H^+, OH^-, Br_2 и I_2.

Прямое и обратное титрование. В простейшем варианте титрования анализируемое вещество взаимодействует непосредственно с ти анализируемого вещества рассчитывают исходя из молярной концентрации титранта, его объема, требуемого для достижения точки эк стехиометрии реакции между определяемым веществом и титрантом. Предположим, что для достижения конечной точки титрования 5 содержащего ионы Sn^{2+}, потребовалось 12,51 мл 0,100 М раствора Ce(IV). Реакция титрования имеет вид $Sn^{2+} + 2Ce^{4+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Ce^{3+}$ пошедшего на титрование, составляет $(12,51\cdot10^{-3}$ л$)\cdot(0,100$ моль/л$) = 12,51\cdot10^{-4}$ моль, количество прореагировавшего Sn^{2+} в 2 раза мен Столько Sn^{2+} содержится в 5,00 мл раствора, так что его концентрация равна $(6,25\cdot10^{-4}$ моль$)/(5\cdot10^{-3}$ л$) = 0,125$ М.

В обратном титровании анализируемое вещество взаимодействует не с титрантом, а с другим реагентом, присутствующим в избытке. определяют титрованием. Если известно исходное количество реагента и определен его избыток, то разность между ними – это количе на реакцию с определяемым веществом. Предположим, что к 5,00 мл образца, содержащего фенол, добавляют 20,00 мл 0,100 М раство результате реакции образуется фенолят натрия. Избыток гидроксида натрия титруют 12,53 мл 0,0800 М раствора HCl. Соотношения м реакциях гидроксида натрия и фенола или гидроксида натрия и соляной кислоты составляют 1:1. В таком случае исходное количество $(20,00\cdot10^{-3}$ л$)\cdot(0,100$ моль/л$) = 20,00\cdot10^{-4}$ моль. Избыток гидроксида натрия равен количеству соляной кислоты, пошедшей на его титр $(0,0800$ моль/л$) = 10,00\cdot10^{-4}$ моль. На взаимодействие с анализируемым веществом израсходовано $(20,00 – 10,00)\cdot10^{-4}$ моль $= 10,00\cdot10^{-}$ натрия. Такое же количество фенола содержится в 5,00 мл образца. Следовательно, концентрация фенола составляет $(10,00\cdot10^{-4}$ моль$)/$

Обратное титрование используют, например, когда константа равновесия реакции прямого титрования слишком мала. Так, в рассмотр фенол – довольно слабая кислота, и константа равновесия прямого титрования фенола гидроксидом натрия составляет величину лишь время константа равновесия реакции обратного титрования между избытком гидроксида натрия (сильное основание) и соляной кислот равна 10^{14}. Среди других причин применения обратного титрования – отсутствие подходящего метода индикации или недостаточная с прямом титровании. Так, для прямого комплексонометрического титрования иона металла этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭД металлы-индикаторы. Понятно, что для определения конечных точек титрования всех ионов металлов нужно множество различных ин обратном титровании к раствору, содержащему ион металла, добавляют избыточное количество ЭДТА, а избыток последнего затем оп раствора, содержащего Mg^{2+}. Тогда единственный необходимый индикатор – это индикатор на Mg^{2+}, независимо от того, какой ион о

Кислотно-основное титрование. Случаев применения титрования кислот и оснований множество. Чтобы конечная точка титрования четко, в качестве титрантов применяют сильные кислоты и основания. Типичный кислотный титрант – HCl. Его стандартизуют по пер карбонату натрия, используя в качестве индикаторов метиловый красный, метиловый оранжевый или бромкрезоловый зеленый. Типи NaOH, его стандартизуют по первичному стандартному бифталату калия, используя в качестве индикатора фенолфталеин. Примером титрования может служить метод определения содержания азота в различных соединениях (метод Кьельдаля): образец разлагают горя превращая азот в ион аммония; после охлаждения образец обрабатывают щелочью, чтобы перевести ион аммония в аммиак; аммиак у раствором, после чего избыток кислоты определяют титриметрически при помощи реакции нейтрализации.

Комплексонометрическое титрование. Чаще всего комплексонометрическое титрование применяют для определения ионов металлов в качестве титранта (например, при определении жесткости воды). Образец воды подщелачивают аммиачным буферным раствором, д эриохром черный и полученный раствор титруют ЭДТА.

Окислительно-восстановительное титрование. Во многих наиболее распространенных реакциях окислительно-восстановительного т участником является иод. Конечная стадия титрования заключается в количественном определении иода при помощи титрования тиос качестве индикатора на иод используют крахмал. Тиосульфат стандартизуют по трииодид-иону (I_3^-), который получается по реакции стандартом KIO_3. Таким способом определяют, например, степень ненасыщенности жирных кислот, содержание фенола, многоатомн или этиленгликоля).

СПЕКТРОСКОПИЯ

Спектроскопические методы основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, т.е. на определении характерис испускаемого или рассеянного излучения. Часто параллельно со спектроскопическими методами используют масс-спектрометрию; хо изучают взаимодействие излучения с веществом, результаты измерений обычно представляют в виде спектра.

Основные положения. Электромагнитное излучение характеризуется энергией E, частотой ν и длиной волны λ, которые связаны меж
$E = h\nu = hc/\lambda$, где h – постоянная Планка ($6{,}63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с), c – скорость света ($3 \cdot 10^8$ м/с).

Под действием электромагнитного излучения молекулы вещества переходят на более высокие энергетические уровни. На рис. 7 схема эти уровни (горизонтальные линии) и некоторые переходы между ними (вертикальные стрелки). Энергия поглощается и испускается д (квантами), и чтобы поглощение произошло, энергия кванта падающего излучения должна в точности соответствовать энергии перехо возбужденных состояний поглощающей молекулы. Когда молекула из возбужденного состояния переходит на более низкий энергетич излучение испускается, при этом энергия излучения равна разности энергий двух уровней. Спектр – это зависимость интенсивности по испускания электромагнитного излучения от длины волны или энергии. Он состоит из пиков или полос разной высоты. Положение пи абсцисс (λ или E) указывает разность в энергии двух уровней. Характер спектра дает информацию о природе поглощающего или испус высота пиков – о числе молекул, участвующих в переходе (т.е. о концентрации вещества). *См. также* СПЕКТР; СПЕКТРОСКОПИЯ.

Диапазон энергий всего электромагнитного спектра очень широк. В табл. 2 приведены общепринятые названия типов излучения, указа энергий и длин волн, а также типы переходов.

Таблица 2. ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ СПЕКТР

Излучение	**Длина волны**	**Энергия/Частота**	**Переход**
Гамма-лучи	<0,1 Å	>100 кэВ	Ядерный
Рентгеновские лучи	0,1–20 Å	0,6–120 кэВ	Внутренние электроны
Ультрафиолетовое излучение	1–400 нм	3 эВ – 1,2 кэВ	Внешние электроны
Видимый свет	400–800 нм	1,5–3 эВ	Внешние электроны
Инфракрасный свет	0,8–500 мкм	20–12 500 см$^{-1}$	Колебания молекул
Микроволновое излучение	1–300 мм	1–300 ГГц	Вращение молекул
Радиоволны	0,5–30 м	10–600 МГц	Ядерный спин

Методам, чаще всего используемым в аналитической химии, соответствуют ультрафиолетовая (УФ), видимая, инфракрасная (ИК) обла

На рис. 8 представлены блок-схемы устройств для получения спектров поглощения и испускания.

Выбор конкретного оборудования – источника излучения, монохроматора, детектора – зависит от длин волн используемого излучения
В УФ- и видимой областях в качестве источников света обычно используют лампы накаливания или лазеры, монохроматором служит детектором – фотоэлектронный умножитель и блок фотодиодов.

Поглощение в УФ- и видимой областях. Спектры поглощения в УФ- и видимой областях содержат как качественную, так и количест поглощающем веществе. Последнее и позволяет использовать их в аналитической химии. Поглощение света подчиняется закону Ламб

$$D = -\lg(I/I_0) = -\lg T = \varepsilon c l$$

где D – оптическая плотность, I_0 и I – интенсивности падающего и прошедшего через образец света, T – пропускание, ε – молярный ко – длина оптического пути (толщина поглощающего слоя) в см, c – молярная концентрация. Измерив оптическую плотность D, из соотн найти концентрацию поглощающего вещества.

Образцы, используемые в абсорбционной спектроскопии в УФ- и видимой областях, – это, как правило, разбавленные растворы. Диапа которые можно определить, зависит от молярного коэффициента экстинкции исследуемого вещества, максимальное значение которог (отметим, что измерения следует проводить при длине волны, соответствующей максимуму в спектре поглощения). Для получения до измеряемая оптическая плотность должна находиться в диапазоне 0,01–2. При толщине поглощающего слоя в 1 см это соответствует к в 1000 раз ниже, чем при титровании. Обычно в рабочей области (области линейности) измерений концентрация может изменяться по Селективно подбирая длину волны, отвечающую максимуму поглощения вещества, можно исключить влияние матрицы (растворителя плотности непродолжительны, что позволяет определять с их помощью скорости реакций. Если исследуется смесь нескольких поглощ концентрацию каждого из них определяют, проводя измерения при длинах волн, отвечающих максимумам поглощения этих веществ.

Люминесценция. В люминесцентной спектроскопии измеряется интенсивность излучения, испускаемого атомами или молекулами ве из возбужденного состояния в основное (рис. 8). Люминесценция бывает двух типов: флуоресценция и фосфоресценция. При флуоресц молекула переходит в основное состояние из короткоживущего возбужденного состояния. Она наблюдается почти сразу после поглош

исчезает в результате столкновений излучающей молекулы с другими молекулами в растворе (тушение флуоресценции). Фосфоресцен переходе молекулы в основное состояние из относительно долгоживущего возбужденного состояния, так что между поглощением свет пройти относительно много времени. Для фосфоресценции характерны бо́льшая длина волны излучения, меньшая высота пиков и бол Флуоресцентные измерения более избирательны, чем спектрофотометрические, поскольку зависят сразу от двух длин волн: поглощаем света.

Интенсивность флуоресценции связана с интенсивностью поглощенного света следующим соотношением: $I_{исп} = kI_{погл}$. Это соотношен относительно концентрации только при малых ее значениях: $I_{исп} = k'I_{погл}C$. Здесь k и k' – константы, характеризующие свойства молек поглощением и испусканием излучения, а C – концентрация определяемого вещества. Флуоресцентный анализ позволяет измерять в 1(концентрации, чем спектрофотометрический. Это связано с характером сигнала, определяемого в том и другом случаях: во флуоресце зарегистрировать небольшую разницу между двумя слабыми сигналами, а при измерениях поглощения – между сильными, что гораздо

Если свет испускается в результате химической реакции, то процесс называют хемилюминесценцией. Интенсивность излучения завис химической реакции, а последняя, в свою очередь, от концентрации. Таким образом, измеряя интенсивность хемилюминесценции, мож концентрацию соответствующего реагента. В качестве примера люминесцентного определения приведем реакцию с участием люмино. пероксидом водорода в присутствии комплексов переходных металлов это вещество люминесцирует, что позволяет проводить количе следовых количеств ионов металлов (или некоторых комплексов), а также пероксида водорода.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия. Спектры поглощения в видимой и УФ-областях, о которых шла речь выше, возникают в резуль переходов в атомах и молекулах. Поглощение же в ИК-области обусловлено переходами между колебательными уровнями, отвечающ колебательной энергии функциональных групп. В ИК-спектроскопии чаще всего используют среднюю часть ИК-области, 4000–200 см ИК-спектров составлены специальные каталоги и таблицы, в которых указаны характеристические частоты колебаний различных груп

Таблица 3. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ЧАСТОТЫ КОЛЕБАНИЙ НЕКОТОРЫХ ГРУПП

Группа (тип колебаний)	Волновое число, $см^{-1}$
O–H (валентные)	3350–3250
N–H (валентные)	3460–3280
C–H (валентные)	2980–2850
C≡ C (валентные)	2300–2100
C=O (валентные)	1870–1650
C=N (валентные)	1620–1560
C=C (валентные)	1645–1615
N–H (деформационные)	1650–1590
C–H (деформационные)	1470–1360
O–H (деформационные)	1440–1260

Значения молярных коэффициентов экстинкции для ИК-области меньше, чем для видимой и УФ-областей, поэтому с помощью ИК-сп исследовать или чистые вещества, или очень концентрированные растворы. Жидкости заливают между оптически прозрачными стекла тонкую пленку, или в кювету, твердые вещества измельчают и суспендируют в оптически прозрачной среде. Растворы исследовать сл вещества, поскольку растворитель часто поглощает в этой же области. Чтобы повысить чувствительность и разрешающую способност модификациях используют ИК-спектроскопию с фурье-преобразованием.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Метод ЯМР основан на резонансном поглощении электромагнитной энергии, обусловленном поглощение наблюдается в сильном магнитном поле, под действием которого энергетические уровни ядер, обладающих магнитным м Наложение небольшого по величине и изменяющегося по частоте электромагнитного поля вызывает переходы между уровнями, прояв поглощения в спектрах ЯМР. Метод ЯМР – один из наиболее эффективных методов структурных исследований. Он позволяет получи строении молекул, о том, какие ядра присутствуют в определяемом веществе и в каком количестве, каково их окружение. Один из вар магнитный резонанс (^{1}H-ЯМР) – часто оказывается единственным методом, позволяющим определить строение органических соедине применяют ^{13}C-ЯМР, масс-спектрометрию и ИК-спектроскопию. Чаще всего методом ЯМР определяют ядра атомов водорода (протон также изучать другие ядра, например ^{19}F, ^{31}P, ^{17}O, ^{15}N и ^{29}Si.

Спектр ЯМР представляет собой зависимость интенсивности поглощения от относительной величины δ (химический сдвиг), определя

$$\delta = \frac{H_{ст} - H_{обр}}{H_{ст}} \cdot 10^6 = \frac{\nu_{ст} - \nu_{обр}}{\nu_{ст}} \cdot 10^6$$

где H и ν – напряженность магнитного поля и резонансная частота для образца и стандарта. Значения δ даются в миллионных долях (м литературе – ppm, parts per million). В качестве стандарта в случае ^1H и ^{13}C обычно используют тетраметилсилан (ТМС). Наиболее важ ЯМР-спектра являются положение сигналов (полос) поглощения, их интенсивность и мультиплетность. Поскольку электроны частичн изменяют величину действующего на него магнитного поля, положение сигналов поглощения различных ядер (например, протонов) за электронного окружения. В группах H–N–, H–O– и H–C – протоны поглощают при разных частотах и имеют разный химический сдви химических сдвигов для большого числа структурных элементов сведены в таблицы. Спин-спиновое взаимодействие протонов соседн расщеплению сигнала ЯМР, при этом мультиплетность сигнала зависит от числа участвующих во взаимодействии протонов.

Перекрывание и расщепление сигналов существенно усложняют ЯМР-спектры. Для их упрощения используют более сильные магнитн растянуть спектр и уменьшить перекрывание пиков.

На рис. 9 приведен ЯМР-спектр диэтилового эфира $CH_3CH_2OCH_2CH_3$, иллюстрирующий представления о химическом сдвиге и расще показывает, что в молекуле присутствуют протоны двух видов. Триплет с δ = 1,1 м.д. – это сигнал от протонов метильной группы CH_3 – сигнал от протонов метиленовой группы $–CH_2–$.

Для получения спектров более высокого разрешения и для ускорения процедуры в ЯМР-спектроскопии используют преобразование Ф

Масс-спектрометрия (МС). Масс-спектрометрия – один из наиболее эффективных и широко применяющихся аналитических методов селективность, чувствительность и точность.

Принцип метода состоит в том, что определяемое вещество переводят в газообразное состояние, ионизируют и образовавшиеся ионы (исходных молекул) разделяют в магнитном поле по величинам отношения массы к заряду. Любой масс-спектрометр состоит из систем ионизационной камеры и системы разделения ионов. В приборе поддерживают высокий вакуум (~10^{-6} мм рт.ст.). Методы регистрации хорошо, что позволяют без труда производить подсчет отдельных ионов.

Масс-спектр представляет собой зависимость интенсивности сигнала от отношения массы образующихся при ионизации частиц к их з состоит из одного или нескольких пиков. При низкой энергии ионизирующих электронов от молекул вещества отрывается по одному молекулярные ионы (M^+); в этом случае в спектре присутствует единственный пик, и определить мол. массу анализируемого вещества ионизации повышается, то молекулярный ион распадается на более мелкие осколочные ионы, которые могут участвовать затем в реак образованием других ионов. Рассматривая энергетику и механизм этих реакций, можно по масс-спектрам воссоздать структуру исход Следовательно, масс-спектр является своего рода «отпечатком» вещества. На рис. 10 представлены масс-спектры 2-метилбутана и 2,2- (неопентана) – насыщенных углеводородов с эмпирической формулой C_5H_{12}. Ионизацию, которая приводит к значительной фрагмент В отличие от нее при мягкой ионизации наблюдается значительно меньшая фрагментация, но увеличивается высота пика молекулярно примера на рис. 11 представлены масс-спектры мефобарбитала (одного из барбитуратов), полученные в результате ионизации электро химической ионизации и полевой десорбции.

Способы ионизации. Выбор способа ионизации зависит от свойств определяемого вещества, матрицы, в которую оно включено, и жела При помощи стандартного оборудования можно ионизировать вещества с мол. массой до 20 000, но есть приборы и для ионизации сое которых достигает 150 000–200 000.

При ионизации электронным ударом молекулы газообразного вещества бомбардируют потоком электронов, в результате чего образуе осколочных ионов. Масс-спектры в этом случае весьма сложны, и для их интерпретации используют специальные каталоги спектров. распространенных методов мягкой ионизации летучих веществ – химическая ионизация. В этом методе в ионизационной камере подде концентрацию метана, который ионизируется при бомбардировке электронами в первую очередь. Затем ионы метана сталкиваются с м вещества, и в результате ион-молекулярных реакций образуются ионы $(M + 1)^+$ и $(M – 1)^+$. Для мягкой ионизации жидких образцов ис быстрыми атомами. Поток быстрых атомов ксенона или аргона бомбардирует раствор образца в глицерине, в результате чего образует молекулярных ионов. Еще один метод мягкой ионизации – так называемая полевая десорбция; в этом случае ионы образуются под дей электрического поля. Его чаще используют для ионизации неполярных, термически нестабильных веществ, а также соединений с боль (полимеров), т.е. в тех случаях, когда нельзя применять бомбардировку быстрыми атомами. Все более широкое распространение полу распылением (электрораспыление, термораспыление и т.д.). В этом методе ввод растворенного вещества и его ионизация осуществляю

Для элементного и изотопного анализа применяют индуктивно-связанную аргоновую плазму. С ее помощью осуществляют отбор и ио масс-спектрометре проводят разделение ионов. Для элементного анализа поверхностей используют метод масс-спектрометрии вторич ионов Ar^+ или Xe^+ бомбардируют поверхность образца, и высвободившиеся вторичные ионы направляют в масс-анализатор.

Тандемная масс-спектрометрия. В этом методе используются два последовательно соединенных масс-спектрометра. Одно из возмож анализ смесей. Смесь определяемых веществ подвергают мягкой ионизации, в результате которой из каждого компонента образуется м разделяют в первом масс-спектрометре, выполняющем функцию хроматографа. Один из компонентов вводят во второй спектрометр, г ионизацию и последующее разделение осколков. Используя каталоги, определяют структуру исходного вещества. Если предметом ана единственное вещество, последнее подвергают жесткой ионизации в первом масс-спектрометре, разделяют осколочные ионы и направ ионизационную камеру второго прибора. Здесь осколок вновь ионизируют и подвергают последующей фрагментации. Полученный ма интерпретируют с помощью каталога и устанавливают структуру исходного осколка.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В основе электрохимических методов анализа лежит исследование процессов, протекающих в электролитах или на поверхности погру
электродов. Эти процессы могут быть равновесными или неравновесными в зависимости от условий эксперимента и давать информаці
химических реакций, природе участвующих в них соединений, термодинамике (*см. также* ЭЛЕКТРОХИМИЯ). Наиболее широко в ан
используются следующие электрохимические методы.

Потенциометрия. В потенциометрических методах измеряется разность потенциалов между индикаторным электродом и электродом
тока в электрохимической цепи. В этих условиях анализируемая система находится в равновесии, и электродный потенциал связан с к
уравнением Нернста:

$$E_{\text{инд}} = E^{\circ}_{\text{ox,red}} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}$$

где $E°$ – стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары ox + ne ⇄ red, R – универсальная газовая постоянная, T – абсо
постоянная Фарадея, a – активность. При потенциометрических измерениях широко применяются ионоселективные электроды, чувств
одному иону (водорода, натрия, аммония). Простейший индикаторный электрод – это какой-либо благородный металл, например плат
потенциометрическом титровании в анализируемый раствор порциями добавляют стандартный раствор реагента (*см. выше* Титриметр
изменением потенциала. Получаемые S-образные кривые позволяют найти точку эквивалентности, константу равновесия, стандартный

Вольтамперометрия. Во всех вариантах вольтамперометрических методов используют индикаторный микроэлектрод, с помощью кот
вольтамперограммы – кривые зависимости силы тока в электрохимической ячейке от разности потенциалов. Второй, вспомогательный
неполяризующийся – имеет большую поверхность, так что его потенциал практически не меняется при прохождении тока. Индикаторі
изготовляют в виде капилляра, из которого по каплям вытекает жидкий металл (ртуть, амальгама, галлий). Вольтамперограммы позвол
растворенные вещества в электролите, определять их концентрацию, а в некоторых случаях находить термодинамические и кинетичес
вольтамперометрический метод – полярография – был предложен Я.Гейровским в 1922. Рабочим электродом в нем служил капающий
методику обычно применяют для определения ионов металлов (Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}). Среди других вольтамперометрических методов – во
линейной разверткой (с монотонным изменением) потенциала, циклическая (с быстрой треугольной разверткой потенциала) вольтамп
помощью изучают механизм электродных реакций, определяют малые концентрации веществ в растворе.

Амперометрия. В амперометрии потенциал рабочего (индикаторного) электрода поддерживают постоянным и измеряют предельный д
растворе. При амперометрическом титровании точку эквивалентности находят по излому кривой сила тока – объем добавленного рабо
Хроноамперометрические методы основаны на измерении зависимости силы тока от времени и применяются для определения коэффи
констант скорости. Электрохимические ячейки, работающие по принципу амперометрии, используются в качестве датчиков в жидкост

Кондуктометрия. Этот метод основан на измерении электропроводности раствора. Условия опыта подбирают таким образом, чтобы п
измеряемый потенциал ячейки вносило омическое падение напряжения IR (R – сопротивление раствора), а не скачок потенциала на гра
электрод/раствор. Электропроводность однокомпонентного раствора можно связать с его концентрацией, а для сложных систем оцени
ионов в растворе. Широко используется и кондуктометрическое титрование, когда к анализируемому раствору порциями добавляют и
следят за изменением электропроводности.

Кулонометрия. В кулонометрии проводят полный электролиз раствора при контролируемом потенциале и измеряют количество элект
для этого. Количество вещества определяют с помощью закона Фарадея $P = QM/Fn$, где P – масса (г) электрохимически превращенног
количество электричества (Кл), M – молекулярная масса вещества, F – постоянная Фарадея, n – число электронов, вовлеченных в элект
превращение одной молекулы. Кулонометрические методы абсолютны, т.е. не нуждаются в калибровочных кривых. При кулонограви
вещества, подвергшегося электролизу, определяют взвешиванием электрода до и после эксперимента.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Обычно анализируемый образец состоит не из одного вещества, а из смеси веществ. Одни из них представляют интерес для исследова
примесями, осложняющими анализ. И хотя существуют аналитические методики, позволяющие проводить анализ сложных смесей, вс
чистым веществом. Для получения чистых веществ используют разнообразные методы разделения: перегонку, возгонку, экстракцию, д
комплексообразование. Здесь мы остановимся на хроматографических методах, широко применяющихся как для разделения веществ,
идентификации и количественного определения.

Хроматографическое разделение основывается на различии таких свойств веществ, как летучесть, полярность, размер молекул, заряд и
распределение веществ между подвижной и неподвижной фазами, которые присутствуют в каждой хроматографической методике.

Если подвижная фаза – газ, то метод называется газовой хроматографией (ГХ), если жидкость – жидкостной (ЖХ); если неподвижная
трубку или колонку, то это колоночная хроматография, а если она нанесена на пластину, то тонкослойная (ТСХ). Принципы разделени
одинаковы, различаются только приборная реализация и методика. В тонкослойной хроматографии (рис. 12), например, образец нано
с неподвижной фазой и погружают этот край в растворитель так, чтобы последний не доходил до места нанесения образца. Разделение
пока растворитель не дойдет до противоположного конца пластинки. Поскольку определяемые вещества движутся медленнее чистого
остаются на пластинке, но находятся на разном расстоянии от места нанесения образца. Скорость движения вещества характеризуется
разностью хода R_f:

$$R_f = \frac{\text{Расстояние, пройденное определяемым веществом}}{\text{Расстояние, пройденное фронтом растворителя}}$$

В колоночной хроматографии (рис. 13) подвижная фаза непрерывно движется через неподвижную. Смесь, содержащую определяемые подвижной фазой в верхнюю часть колонки. Определяемые вещества вымываются из колонки потоком растворителя и проходят через определяет их концентрацию. Скорость вымывания характеризуется параметром t_r – временем, за которое концентрация вещества на в достигает максимума. Площадь пика на получающейся хроматограмме соответствует количеству вышедшего из колонки вещества.

Механизмы хроматографического разделения. Рассмотрим основные механизмы распределения веществ между подвижной и непод примере колоночной хроматографии.

Адсорбционная хроматография. Неподвижная фаза представляет собой твердое вещество, на активных центрах которого адсорбирую определяемых веществ. Разделение может быть основано на различиях их полярностей: чем полярнее вещество, тем сильнее оно адсор неподвижной фазе и дольше задерживается на ней.

Распределительная хроматография. Неподвижная фаза представляет собой текучее вещество, нанесенное на твердый носитель или хи ним. Компоненты смеси, пропускаемой через колонку, разделяются вследствие разной растворимости в неподвижной фазе. Как в газо распределительной хроматографии используют неподвижные фазы с разной полярностью и другими химическими свойствами, от кото растворимость определяемых веществ. Одна из разновидностей распределительной хроматографии – газожидкостная хроматография (неподвижной фазой и газовой подвижной. На рис. 14 представлена газожидкостная хроматограмма лимонного масла.

Вытеснительная хроматография. Неподвижная фаза представляет собой твердое пористое вещество. Крупные молекулы разделяемо поры и, не задерживаясь в неподвижной фазе, увлекаются растворителем. Молекулы среднего размера застревают в некоторых порах и остаются в неподвижной фазе, а мелкие молекулы проникают во все поры и перемещаются очень медленно. Так происходит разделени следовательно, по молекулярной массе. Методом вытеснительной хроматографии можно разделять вещества с мол. массой от 100 до 1

Ионообменная хроматография. Неподвижной фазой является ионит – твердое, практически нерастворимое в воде и органических раст содержащее ионогенные функциональные группы, способные обменивать свои ионы на ионы, присутствующие в подвижной фазе. Дл (органических кислот, аминокислот или хлорид-, нитрат-, сульфат-ионов) используются аниониты, содержащие аминогруппу или четв состав катионитов, применяемых для разделения катионов (аминокислот или ионов металлов), входят карбоновые или сульфокислоты

Разделение оптически активных веществ. Многие оптически активные (хиральные) соединения (например, биологические молекулы, обладают весьма ценными свойствами, но эти свойства часто бывают присущи только одному из изомеров. Разделить энантиомеры (зе помощи традиционных хроматографических методов не удается, поскольку они обладают идентичными физическими и химическими считать способности по-разному вращать плоскость поляризации света и взаимодействовать с другими хиральными соединениями. По лежит в основе методов разделения энантиомеров. Один из подходов состоит в том, что проводят реакцию между смесью оптически а веществ и каким-либо хиральным реагентом. Образующиеся продукты обладают разными физическими свойствами, и их разделяют о хроматографическими методами. В другом, более распространенном случае хиральное вещество используют в качестве неподвижной ЖХ. Энантиомеры по-разному взаимодействуют с ним и разделяются.

Тонкослойная хроматография (*ТСХ*). Неподвижная фаза – мелкодисперсный сорбент (обычно силикагель), нанесенный на стеклянную пластину. На слой сорбента пипеткой наносят анализируемую смесь и пластину ставят торцом в растворитель. Под действием капилля поднимается по пластине, и смесь разделяется на компоненты. Флуоресцирующие вещества выявляют в УФ-свете, все остальные – с п реагентов. ТСХ – простой, нетрудоемкий метод. На одной пластинке можно одновременно разделять несколько смесей, а для повыше проводить двумерную хроматографию.

СЕЛЕКТИВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Одна из основных задач аналитической химии заключается в достижении высокой селективности определений. В некоторых случаях с обеспечивается предварительным разделением исследуемых веществ, в других – совместным применением различных методов. Во мн системах применяются биологические объекты (ферменты, антитела и рецепторы) и специальные датчики. Датчики состоят из слоя хи вещества и физического преобразователя; их обычно используют для селективного измерения концентраций химических веществ. Кро проводить дистанционные и непрерывные измерения.

Ферментативные методы. Свойством ферментов, представляющим интерес для аналитической химии, является их способность спец иные реакции. Ферментативные методы можно применять для анализа как равновесных, так и неравновесных систем, совмещать их с детектирования: спектрофотометрией, флуоресценцией, хемилюминесценцией, потенциометрией, амперометрией. Все чаще использу ферменты. Нередко это повышает разрешающую способность метода, а кроме того, позволяет повторно использовать ферменты, прим реакторах или биосенсорах. Ферменты включают в мембраны, полимерный гель с поперечными сшивками или адсорбируют на твердо

Иммунологические методы. Антитела – это вещества, которые вырабатываются в организме позвоночных в ответ на появление в нем специфически связываются с этими антигенами. Специфичность связывания определяется структурным соответствием антигена и выр В иммунологических определениях используются меченые антигены. Так, в радиоиммунологическом анализе (РИА) меткой служит ра обычно ^{125}I. В последнее время стали широко применяться флуоресцентные, хемилюминесцентные, электроактивные метки и фермент иммунологических методов анализируют лекарственные вещества, гормоны (такие, как хорионический гонадотропин, по которому оп выявляют возбудителей инфекционных заболеваний.

Электрохимические датчики. Наиболее известный электрохимический датчик – это ионоселективный электрод. На принципе ионосе газовый потенциометрический и ферментный электроды. В них мембрана электрода покрыта слоем химического вещества, который от раствора (или газа) второй мембраной, проницаемой для определяемого вещества.

Потенциометрический газовый электрод регистрирует изменение положения равновесия химической реакции, протекающей в слое ве электрода. В этой реакции участвует газ, диффундирующий через наружную мембрану. Когда его количество меняется, положение ра сдвигается, и этот сдвиг регистрируется электродом. В датчике CO_2 используется водородный электрод, покрытый тонким слоем бика

через наружную мембрану, сдвигает положение равновесия реакции $CO_2 + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + H^+$, и водородный электрод измеряет кон водорода.

В потенциометрических ферментных электродах мембрану электрода покрывают ферментом (например, уреазой в случае определения потенциометрические датчики для определения аминокислот, пенициллина и других антибиотиков. В качестве ферментсодержащего с бактерии, интактные растительные и животные ткани.

В амперометрических ферментных электродах чаще всего ферментом является оксидаза и регистрируется либо расходование кислоро пероксида водорода. Для контроля за содержанием глюкозы в биологических жидкостях применяются амперометрические датчики на

Оптические датчики. В таких датчиках специфический реагент наносят на торец оптического волокна – световода. По световоду нап регистрируют свет, пришедший от торца с нанесенным образцом. Особенно много датчиков разработано для оптического измерения р иммобилизованный реагент, который может существовать в двух или более кислотно-основных формах. Если у этих форм разные спе флуоресценции, то, проводя измерения при разных длинах волн, можно определить их концентрацию и рассчитать pH. В отличие от ст измеряющего pH в диапазоне от 1 до 14, у оптических датчиков динамический диапазон регистрируемых значений pH охватывает 1–2 от pK_a индикатора. В датчиках ионов металлов (Al^{3+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}) используют лиганды, которые начинают сильно флуоресциров этими ионами. Датчики кислорода основаны на кислородном подавлении иммобилизованного флуорофора. Это равновесное определе восприимчивое к колебаниям температуры и скорости потока, чем амперометрические датчики кислорода. Разработаны биосенсоры, о иммунологического анализа. На торец оптических волокон таких датчиков наносят антитела и флуоресцентно меченные антигены.

Датчики массы. На чувствительный к изменению массы преобразователь (например, кварцевый пьезоэлектрический осциллятор) нан адсорбент. Определяемое вещество осаждается на нем, и датчик регистрирует изменение массы. Подобные датчики применяются для газообразных и летучих веществ, таких, как CO, CO_2 и SO_2, ароматических и алифатических углеводородов и пестицидов.

ЛИТЕРАТУРА

Крешков А.П. *Основы аналитической химии*, тт. 1–3. М., 1977
Слейбо У., Пергона Т. *Общая химия*. М., 1979
Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. *Общая химия*. М., 1981
Глинка Н.Л. *Общая химия*. Л., 1988

"ХИМИЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ" "КРУГОСВЕТ" ® . Энциклопедия 2001
Copyright © 1998 by Atlas Editions, Inc. All right reserved .
Copyright © 2000, 2001 Central European University Regents. All right reserved.
www.rol.ru